PART6　緩衝液・塩の加水分解

目標　・緩衝液とは何か，塩の加水分解とは何かを理解しよう！

Chapter1　緩衝液

要点

緩衝液

弱酸とその塩の混合水溶液，または弱塩基とその塩の混合水溶液。

◆ 緩衝液　重要

弱酸とその塩の混合水溶液，または弱塩基とその塩の混合水溶液を**緩衝液**という。

例　酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液，アンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液

弱酸や弱塩基に強塩基（強酸）を滴下する中和滴定において，中和点より前が緩衝液の状態である。

◆ 緩衝作用　重要

緩衝液に少量の酸や塩基を加えても，pH はほぼ一定に保たれる。このようなはたらきを**緩衝作用**という。

例　酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液

$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$ …(1)

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$ …(2)

少量の酸 (H^+) を加える

(1)式の平衡が左に移動するため，溶液中の H^+ は増加しない。

$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$

少量の塩基 (OH^-) を加える

(1)式の CH_3COOH と反応して H_2O に変化するため，溶液中の OH^- は増加しない。

$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$

以上より，酸を加えても塩基を加えても pH はほぼ一定に保たれる。

まとめ

・弱酸とその塩，もしくは弱塩基とその塩の混合水溶液を（　　　　　）という。
緩衝液に少量の酸や塩基を加えても pH はほぼ一定に保たれる。このようなはたらきを（　　　　　）という。

Chapter2　緩衝液のpH

要点

緩衝液（弱酸とその塩の混合水溶液）の pH

$[H^+] = K_a \times \frac{c_a}{c_s}$（$c_a$：弱酸の初期濃度 mol/L，$c_s$：塩の初期濃度 mol/L）

◆ 緩衝液のpH

弱酸 HX の初期濃度を c_a mol/L，電離する濃度を x mol/L，弱酸のナトリウム塩 NaX の初期濃度を c_s mol/L として考えてみよう。

NaX	→	Na^+	＋	X^-	
(c_s)		c_s		c_s	
HX	⇄	H^+	＋	X^-	
$c_a - x$		x		x	(mol/L)

1・成立する近似

NaX はイオン結合の物質で，水中で完全に電離。

→ 水中には X^-イオンが多数存在。

→ HX の電離平衡は電離が抑制される方向に移動（x は非常に小さい）。

→ 以下の近似が成立。

$[X^-] = c_s + x \fallingdotseq c_s$，$[HX] = c_a - x \fallingdotseq c_a$

2・緩衝液の pH

弱酸 HX の電離定数 K_a を変形すると，$[H^+]$ は以下のように表すことができる。

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \quad \rightarrow \quad [H^+] = K_a \times \frac{[HX]}{[X^-]} \quad \cdots(1)$$

(1)式に，1 で導いた近似（$[X^-] \fallingdotseq c_s$，$[HX] \fallingdotseq c_a$）を代入する。

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HX]}{[X^-]} \fallingdotseq K_a \times \frac{c_a}{c_s} \quad \cdots(2)$$

(2)式により導いた $[H^+]$ を $pH = -\log[H^+]$ に代入して pH を求めることができる。

まとめ

・弱酸 HX の初期濃度を c_a mol/L，弱酸のナトリウム塩 NaX の初期濃度を c_s mol/L とすると，HX と NaX の混合溶液（緩衝液）の $[H^+]$ は以下のように表すことができる。

$[H^+]$ ＝（　　　　　　）

Chapter3　塩の加水分解

要点

塩の加水分解

弱酸 HX 由来の塩　　：$X^- + H_2O \rightleftarrows HX + OH^-$

弱塩基 YOH 由来の塩：$Y^+ + H_2O \rightleftarrows YOH + H^+$

◆ 塩の加水分解　重要

弱酸や弱塩基由来の塩は，水中で加水分解を起こす。そのため，化学式の見た目からは判断できない液性を示す。

弱酸由来のナトリウム塩，弱塩基由来の塩化物を例に考えてみよう。

弱酸 HX 由来のナトリウム塩（NaX）

・塩は水中で完全に電離する。

$NaX \rightarrow Na^+ + X^-$

・弱酸由来のイオン X^- が加水分解を起こす。

$X^- + H_2O \rightleftarrows HX + OH^-$

この反応により，わずかに OH^- が生じるため弱塩基性を示す。

例　CH_3COONa（弱塩基性）

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$

弱塩基 YOH 由来の塩化物（YCl）

・塩は水中で完全に電離する。

$YCl \rightarrow Y^{+} + Cl^{-}$

・弱塩基由来のイオン Y^{+} が加水分解を起こす。

$Y^{+} + H_2O \rightleftarrows YOH + H^{+}$

この反応により，わずかに H^{+} が生じるため弱酸性を示す。

例　NH_4Cl（弱酸性）

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^{+} + Cl^{-}$

$NH_4^{+} + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^{+}$

まとめ

・（　　　　）由来の塩，（　　　　　）由来の塩は水中で加水分解を起こす。

Chapter4　塩の水溶液のpH

要点

弱酸由来の塩のpH

$[OH^{-}] = \sqrt{\dfrac{cK_w}{K_a}}$　（c：塩の濃度）

◆ 弱酸由来の塩のpH

cmol/L の弱酸 HX 由来のナトリウム塩（NaX）の pH の求め方を考えてみよう。

・塩の電離により cmol/L の X^{-} が生じる。

$$NaX \rightarrow Na^{+} + X^{-}$$
$$(c) \quad\quad c \quad\quad c$$

・弱酸由来のイオン X^{-} が加水分解を起こす。（h：加水分解度）

	X^{-}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	HX	+	OH^{-}	
反応前	c		−		0		0	
変化量	$-ch$		−		$+ch$		$+ch$	
平衡後	$c(1-h)$		−		ch		ch	(mol/L)

加水分解定数 K_h は以下のように表すことができる。

$$K_h = K[H_2O] = \frac{[HX][OH^-]}{[X^-]} = \frac{ch \cdot ch}{c(1-h)} = \frac{ch^2}{1-h}$$

加水分解度 h は 1 に比べて非常に小さいため，$1 - h \fallingdotseq 1$ と近似できる。

$$K_h = \frac{ch^2}{1-h} = ch^2 \qquad h = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

以上より，$[OH^-] = \sqrt{cK_h}$ …(1)

また，K_h の分母分子に $[H^+]$ をかけると以下のように変形できる。

$$K_h = \frac{[HX][OH^-]}{[X^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a} \qquad \cdots(2)$$

(1)式に(2)式を代入する。

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{cK_w}{K_a}}$$

この式より $[OH^-]$ を求め，$pOH = -\log[OH^-]$，$pH + pOH = 14$ より pH を導くことができる。

まとめ

・ cmol/L の弱酸 HX 由来のナトリウム塩（NaX）の水酸化物イオンのモル濃度は

$[OH^-] =$（　　　　）

Chapter5　演習問題

問　0.10mol の酢酸と 0.10mol の酢酸ナトリウムが混合している水溶液 1.0L がある。この混合溶液の pH を求めよ。

ただし，酢酸の電離定数 $K_a = 2.7 \times 10^{-5}$mol/L，$\log 2.7 = 0.43$ とする。

< Note >

第 8 講　PART6　確認問題

問 1　弱酸とその塩の混合水溶液に少量の酸を加えると，pH の値は（　ア　）。このようなはたらきを，（　イ　）という。

(1)　文中の（　ア　）に当てはまる語句として最も適当なものを，次の①～③のうちから一つ選べ。

① 大きくなる　　② 小さくなる

③ ほぼ一定に保たれる

(2)　文中の（　イ　）に当てはまる語句として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

① 電離平衡　　② 緩衝作用

③ 加水分解　　④ 共通イオン効果

問 2　次の問いに答えよ。

(1)　0.20mol の酢酸と 0.60mol の酢酸ナトリウムが混合している水溶液 1.0L がある。この混合溶液の pH はいくらか。最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。ただし，酢酸の電離定数 $K_a = 2.7 \times 10^{-5}$mol/L，log3 = 0.48 とする。

① 3.1　　② 4.1

③ 5.0　　④ 6.0

(2)　0.27mol/L の酢酸ナトリウム水溶液の pH はいくらか。最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。ただし，酢酸の電離定数 $K_a = 2.7 \times 10^{-5}$mol/L，水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$(mol^2/L^2) とする。

① 4.0　　② 5.0

③ 9.0　　④ 10

< Note >

第８講　化学平衡

PART1　平衡定数

問　2.4 mol

PART2　ルシャトリエの原理

問　⑴　左向き

⑵　移動しない

⑶　移動しない

⑷　左向き

PART3　工業的製法とルシャトリエの原理

問　⑴　発熱反応

⑵　③

PART4　水のイオン積・強酸強塩基のpH

問　12.7

PART5　弱酸・弱塩基の電離平衡

問　⑴　2.8

⑵　11

PART6　緩衝液・塩の加水分解

問　4.6

PART7　電離平衡の問題演習

Chapter2

問　3.0

Chapter3

問　4.6

Chapter4

問　(1)　2.8

(2)　4.6

(3)　加水分解 $CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$により水酸化物イオンを生じるため

PART8　溶解度積

問　(1)　$1.7 \times 10^{-10} (mol/L)^2$

(2)　小さくなる

PART9　溶解度積の応用

問　生じていない

第8講　PART6　確認問題　解答

問1

(1)　③

解説：

弱酸とその塩，もしくは弱塩基とその塩の混合水溶液に，少量の酸や塩基を加えても pH はほぼ一定に保たれる。

(2)　②

解説：

(1)のようなはたらきを緩衝作用といい，緩衝作用のある水溶液を緩衝液という。

問2

(1)　③

解説：

弱酸と弱酸のナトリウム塩の混合溶液（緩衝液）の $[H^+]$ は，$[H^+] = K_a \times \frac{c_a}{c_s}$ で表すことができるので，

$[H^+] = 2.7 \times 10^{-5} \times \frac{0.20}{0.60} = 9.0 \times 10^{-6}$(mol/L)

$pH = -\log(9.0 \times 10^{-6}) = 6 - 2\log 3 = 6 - 0.96 = 5.04$

$\fallingdotseq 5.0$

(2)　③

解説：

弱酸のナトリウム塩の水酸化物イオンのモル濃度は，

$[OH^-] = \sqrt{\frac{cK_w}{K_a}}$ で表すことができるので，

$[OH^-] = \sqrt{\frac{0.27 \times 1.0 \times 10^{-14}}{2.7 \times 10^{-5}}} = \sqrt{1.0 \times 10^{-10}}$

$= 1.0 \times 10^{-5}$(mol/L)

$pOH = -\log(1.0 \times 10^{-5}) = 5.0$

$pH = 14 - 5.0 = 9.0$